

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH URANI TRONG CÁT KẾT BẰNG ICP-MS

ĐỖ QUỐC HÙNG¹, HOÀNG VĂN DŨNG¹,
NGUYỄN MẠNH HÙNG¹, DƯƠNG ĐỨC LÂM¹, LÊ THỊ MAI HƯƠNG²

¹Liên đoàn Địa chất Xạ-Hiếm; ²Viện Công nghệ Xạ-Hiếm

Tóm tắt: Việc xác định hàm lượng U để đánh giá giá trị của quặng là quan trọng. Trong các phương pháp đánh giá thì ICP-MS được sử dụng nhiều nhất để đánh giá hàm lượng U do bởi độ chính xác cao và nhanh, tuy nhiên quá trình phá mẫu phụ thuộc rất nhiều vào quá trình phân hủy mẫu. Hỗn hợp acid được sử dụng trong phá mẫu là H₂SO₄/HF/HNO₃, trong đó có acid HF để bốc bay silicat và silic. Đối với quặng cát kết Nông Sơn thì tỷ lệ tối ưu của hỗn hợp acid H₂SO₄/HF/HNO₃ là (1/1/4, tính theo thể tích), nhiệt độ phân hủy là 250°C và thời gian phân hủy là 2 giờ sẽ thu được hiệu quả cao nhất.

I. MỞ ĐẦU

Việt Nam là một quốc gia có tiềm năng urani trung bình trên thế giới. Các tụ khoáng urani đã được phát hiện có hàm lượng tương đối nghèo. Riêng các tụ khoáng urani trong cát kết Nông Sơn có hàm lượng urani đạt ngưỡng trung bình thấp so với các tụ khoáng cùng loại trên thế giới ở mức khoảng 0,05-0,06% U₃O₈. Tuy nhiên, đây là loại quặng chứa hàm lượng urani cao và có tiềm năng khai thác thương mại tại nước ta [5, 11, 12]. Trong các phương pháp xác định hàm lượng U trong quặng, việc xác định hàm lượng U bằng phương pháp ICP-MS được sử dụng nhiều hơn cả so với các phương pháp khác như ICP-OES và trắc quang, sắc ký lỏng [1, 2, 4, 7, 8].

Hệ thiết bị ICP-MS Agilent 7700x là hệ thiết bị phân tích có tính chọn lọc và độ nhạy cao trong khoảng hàm lượng siêu vết, cho phép phân tích nhanh và trực tiếp các đồng vị trong dung dịch hoặc trong mẫu rắn sau khi mẫu được phân hủy chuyển vào dung dịch. Nó cho phép phân tích hơn 70 nguyên tố từ Li-U với độ nhạy rất cao (giới hạn phát hiện thông

thường là cỡ ppt). Tuy có độ nhạy cao nhưng nguồn ICP lại là nguồn kích thích phổ rất ổn định, nên phép đo ICP-MS có độ lặp lại cao và sai số rất nhỏ. Phổ ICP-MS ít vạch hơn phổ ICP-AES nên có độ chọn lọc cao, ảnh hưởng của thành phần nền (matrix effect) hầu như ít xuất hiện, hoặc có thì cũng ở mức độ nhỏ và dễ loại trừ. Vùng tuyến tính trong phép đo ICP-MS rộng hơn hẳn các kỹ thuật phân tích khác. Vùng tuyến tính của phép đo phổ ICP-MS có thể kéo dài từ 1-1.000.000 lần. ICP-MS còn cho phép phân tích đồng vị, tỷ lệ đồng vị và pha loãng đồng vị.

Kết quả phân tích hàm lượng của U trong quặng cũng phụ thuộc rất nhiều vào cách phá mẫu, đặc tính khoáng vật đi kèm của mẫu mà chọn lựa phương pháp phá mẫu phù hợp [9, 10]. Quặng cát kết chứa urani vùng Nông Sơn - Quảng Nam có hàm lượng silic oxyt cao, hàm lượng calci carbonat và magie carbonat tương đối nhỏ nên các tác giả lựa chọn thực hiện quá trình phân hủy mẫu bằng phương pháp acid với 03 acid (H₂SO₄//HF/HNO₃). Acid H₂SO₄ để phân hủy các khoáng phosphat có trong các

mẫu, HF được sử dụng để phân hủy các khoáng vật silicat và SiO₂, HNO₃ có khả năng oxy hóa mạnh làm tăng khả năng hòa tan U [6].

II. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Acid flohidric HF 40%, acid nitric HNO₃ 65%, acid sulfuric H₂SO₄ 98%, (tinh khiết phân tích, Merk). Dung dịch chất chuẩn dùng cho ICP-MS: 1.000 µg/ml U (Mỹ). Mẫu nghiên cứu là mẫu chuẩn quặng urani MC-U2 có hàm lượng U là 0,0637 %.

2. Dụng cụ và thiết bị

Bình định mức dung tích 250 ml, bình hút ẩm Φ 25 cm, cân phân tích độ chính xác 2.10⁻⁵ g, bát bạch kim dung tích 100 ml, chén sứ dung tích 30 ml, cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 100 ml, 250 ml.

Hệ thiết bị Agilent ICP-MS 7700x (Mỹ), lò nung có điều khiển nhiệt độ đến 1.000°C (Đức), tủ sấy có điều khiển nhiệt độ đến 300°C (Đức).

3. Thực nghiệm

Mẫu quặng urani đem phân tích có kích thước hạt ≤ 0,074 mm. Sấy khô các mẫu nghiên cứu đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ 105-110°C trong 2 giờ. Lấy ra để nguội về nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Cân 0,5 gam mẫu vào bát bạch kim cho hỗn hợp acid HF/HNO₃/H₂SO₄ (các acid sử dụng đều được pha loãng trước với nước cất theo tỷ lệ 1/1), đun sôi nhẹ trên bếp điện ở các điều kiện nghiên cứu khác nhau đến thoát hết khí, lấy mẫu ra để nguội. Thêm 15 ml HNO₃ (1+1) đun sôi nhẹ 15 phút, sau đó lấy mẫu ra để nguội. Sau đó chuyển toàn bộ mẫu vào cốc 250 ml bằng dung dịch HNO₃ 1%. Để dung dịch cách đêm rồi lọc qua giấy lọc băng xanh vào bình định mức 250 ml có chứa dung dịch ban đầu, rửa giấy lọc đến hết màu vàng, giấy lọc và phần không tan bỏ đi. Dùng nước cất định mức đến vạch và lắc đều, thu được dung dịch để phân tích trên ICP-MS.

Máy ICP-MS 7700x được vận hành theo các thông số như Bảng 1.

Bảng 1. Thông số máy ICP-MS 7700x được sử dụng để phân tích U

Thông số máy	Giá trị
Công suất cao tần (RF Power)	1550W
Độ sâu mẫu (Smpl Depth)	8,0 mm
Khí mang (Carrier Gas)	1,05 L/min
Khí tạo plasma (Plasma gas)	15 L/min
Khí phụ trợ (Auxiliary gas)	0,9 L/min
Áp suất chân không (khi đo mẫu)	1.10 ⁻⁴ - 2.10 ⁻³ Pa
Áp suất chân không (khi để máy Standby)	1.10 ⁻⁵ - 6.10 ⁻⁴ Pa
Water RF/WC/IF	48 vòng/phút
Tốc độ bơm mẫu	0,3 rps
Tốc độ bơm rửa	0,3 rps
Nhiệt độ nước làm mát	20°C
Nước làm mát	2,4 L/phút
Dạng phổ	Full Quant (3)
Thời gian đo cho 01 chỉ tiêu	0,09 giây
Số lần đo lặp	3 lần

III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

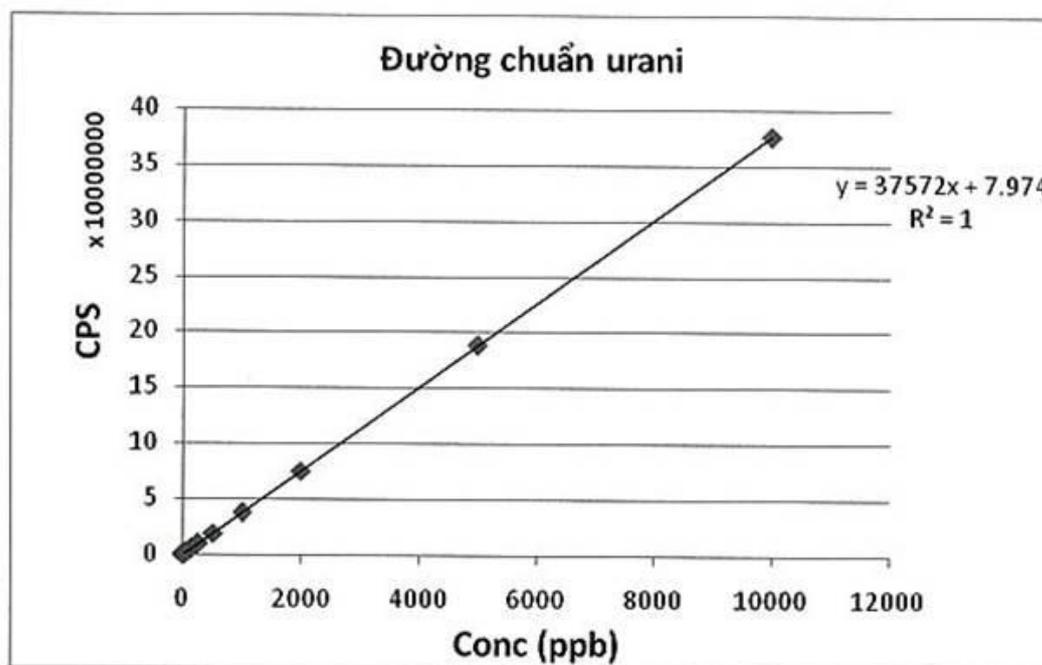
1. Xác định đường chuẩn của U

Để nghiên cứu và xác định khoảng tuyến tính khi phân tích U, đường chuẩn của U được xây dựng ở các cấp nồng độ sau (ppb): 0; 10; 25; 50; 125; 250; 500; 1.000; 2.000; 5.000; 10.000 từ dung dịch chuẩn 1.000 $\mu\text{g/ml}$ U trong môi trường

HNO_3 2%. Tiến hành đo trên máy ICP-MS Agilent 7700x với các điều kiện đã nêu ở Bảng 1. Kết quả chỉ ra như ở Bảng 2 và Hình 1 cho thấy đường chuẩn của U tuyến tính trong khoảng từ 10 ppb đến 10.000 ppb. Đường chuẩn này được sử dụng để xác định U trong mẫu nghiên cứu.

Bảng 2. Nồng độ U chuẩn và kết quả đo trên máy ICP

Nồng độ chuẩn (ppb)	0	10	25	50	125	250	500	1.000	2.000	5.000	10.000
Nồng độ U đo (ppb)	0	12,1	27	49,9	126,5	256,6	504	996,1	1.999,9	4.994,5	10.002,2



Hình 1. Đường chuẩn của U.

2. Khảo sát điều kiện phân hủy mẫu

a) Khảo sát lượng acid của quá trình phá mẫu

Mẫu cát kết được phá trong hỗn hợp acid $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}/\text{HNO}_3$ (Bảng 3), trong đó hàm lượng acid sulfuric thay đổi khác nhau, trong khi đó các lượng acid của hỗn hợp HF/HNO_3 không thay đổi. Hỗn hợp 3 acid $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}/\text{HNO}_3$ có 02 acid là các acid dễ bay hơi, trong đó

HNO_3 có khả năng oxi hóa mạnh, nhưng dễ bị phân hủy trong môi trường có H_2SO_4 , do đó, trong nghiên cứu này chỉ khảo sát lượng acid H_2SO_4 .

Bảng 3 chỉ ra cho thấy khi nồng độ acid H_2SO_4 trên 10 ml thì hiệu suất phân hủy U trong cát kết đạt 100%, lượng acid sulfuric 10 ml được dùng để phá mẫu cho các khảo sát khác.

Bảng 3. Điều kiện phá mẫu của hỗn hợp acid H₂SO₄/HF/HNO₃

STT	Mẫu	H ₂ SO ₄ (ml)	HF (ml)	HNO ₃ (ml)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hàm lượng U ban đầu (%)	Lần 1	Lần 2	Lần 3	TB	Thu hồi (%)
1	CK 06 - 01	5	10	40	250	2	0,0637	0,0616	0,0614	0,0614	0,0615	96,5
2	CK 06 - 02	10	10	40	250	2	0,0637	0,064	0,0635	0,0636	0,0637	100
3	CK 06 - 03	15	10	40	250	2	0,0637	0,0635	0,0635	0,0641	0,0637	100
4	CK 06 - 04	20	10	40	250	2	0,0637	0,0638	0,0639	0,0634	0,0637	100
5	CK 06 - 05	25	10	40	250	2	0,0637	0,0636	0,0638	0,0637	0,0637	100

b) Khảo sát nhiệt độ và thời gian của quá trình phá mẫu

Tại nhiệt độ phân hủy mẫu 200°C thì thời gian 4 giờ, mẫu mới phân hủy (Bảng 4), tại nhiệt độ này vẫn chưa đủ để acid sulfuric phân hủy nên cần nhiều thời gian cho quá trình phân hủy mẫu. Khi nâng nhiệt độ lên đến 250°C và 300°C thì chỉ cần thời gian 2h là đạt hiệu quả thu hồi hoàn toàn. Với nhiệt độ 300°C, phản ứng

phân hủy mẫu xảy ra rất mạnh, do ở nhiệt độ này H₂SO₄ cũng bị phân hủy và các acid HF/HNO₃ bị bay hơi rất mạnh. Do đó quá trình phân hủy mẫu khó không chế, mẫu bị bắn lên thành cốc rất nhiều, rất khó cọ rửa. Do vậy, đối với quặng cát kết, quá trình phân hủy mẫu ở nhiệt độ 250°C/2h là phù hợp để thu hồi hoàn toàn urani trong mẫu phân tích với hiệu quả tối ưu nhất.

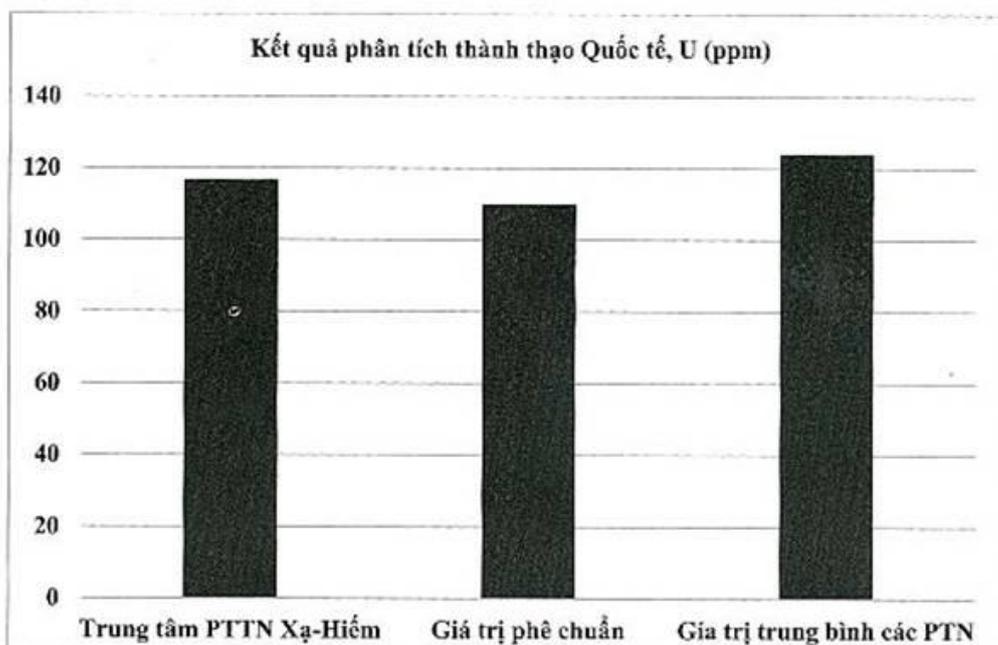
Bảng 4. Điều kiện phá mẫu U trong cát kết ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau

STT	Mẫu	H ₂ SO ₄ (ml)	HF (ml)	HNO ₃ (ml)	Nhiệt độ (°C)	Thời gian (h)	Hàm lượng U ban đầu (%)	Lần 1	Lần 2	Lần 3	TB	Thu hồi (%)
1	CK 06 - 06	10	10	40	200	1	0,0637	0,0575	0,0575	0,0575	0,0576	90,4
2	CK 06 - 07	10	10	40	200	2	0,0637	0,0604	0,0604	0,0605	0,0606	95,1
3	CK 06 - 08	10	10	40	200	3	0,0637	0,0624	0,0624	0,0629	0,0626	98,2
4	CK 06 - 09	10	10	40	200	4	0,0637	0,0635	0,0635	0,0631	0,0634	99,5
5	CK 06 - 10	10	10	40	250	1	0,0637	0,0614	0,0611	0,0612	0,0612	96,1
6	CK 06 - 11	10	10	40	250	2	0,0637	0,0639	0,0634	0,0635	0,0636	99,8
7	CK 06 - 12	10	10	40	250	3	0,0637	0,0633	0,0633	0,0639	0,0635	99,7
9	CK 06 - 14	10	10	40	300	1	0,0637	0,0627	0,0624	0,0625	0,0626	98,2
10	CK 06 - 15	10	10	40	300	2	0,0637	0,0639	0,0634	0,0635	0,0636	99,8
11	CK 06 - 16	10	10	40	300	3	0,0637	0,0633	0,0633	0,0639	0,0635	99,7

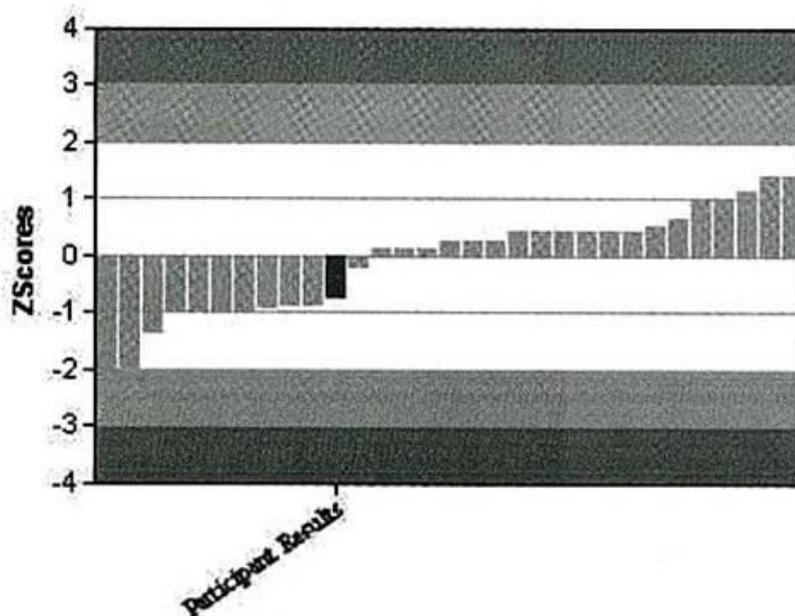
3. Kết quả phân tích thành thạo Quốc tế

Phòng thí nghiệm sử dụng phương pháp ICP-MS với quy trình thực nghiệm như phần II, mục 3, phân tích U để tham

gia Chương trình phân tích thành thạo Quốc tế “Soils & Hazardous Waste PT Scheme” vòng 95 do ERA (Mỹ) tổ chức. Mẫu phân tích là mẫu chuẩn No 620.



Hình 2. Biểu đồ kết quả phân tích thành thạo Quốc tế.



Hình 3. Biểu đồ kết quả phân tích thành thạo Quốc tế Z Score.

Kết quả tham gia phân tích thành thạo Quốc tế cho hàm lượng U là 116,64 ppm, giá trị phê chuẩn của mẫu là 110 ppm, giá trị trung bình của 31 PTN là 124 ppm, giá trị Z Score là -0,689 nằm trong khoảng -2 đến +2, do đó, việc áp dụng phương pháp ICP-MS sử dụng quy trình thực nghiệm

như phần II, mục 3 cho kết quả phù hợp với các PTN Quốc tế.

Từ kết quả tham gia Chương trình phân tích thành thạo Quốc tế cho chỉ tiêu U của PTN ICP-MS, Trung tâm Phân tích Thí nghiệm Xạ-Hiếm, Liên đoàn Địa chất Xạ-Hiếm chứng tỏ việc nghiên cứu phân

hủy mẫu là đạt yêu cầu và phân tích U trên hệ thống ICP-MS đạt chất lượng tương đương các PTN trên thế giới.

V. THẢO LUẬN

Quá trình thực hiện đề tài đã hợp tác rất tốt với các nhà khoa học trong và ngoài nước và đều đánh giá thiết bị ICP-MS Agilent 7700x có độ nhạy cao, độ ổn định tốt cho giá trị phân tích tin cậy đặc biệt tốt với các nguyên tố nặng như U, Th... Vì vậy, cần đưa phương pháp phân tích này vào các nghiên cứu địa chất, môi trường...

Đối với việc phân tích urani, thori trong đất, đá có thể sử dụng Quy trình phân tích urani, thori trong quặng trên hệ thiết bị ICP-MS Agilent 7700x cho kết quả tốt, cụ thể qua Chương trình phân tích thành thạo Quốc tế, mẫu chuẩn No 620 là mẫu đất đá khi phân tích U cho kết quả tương đồng với các PTN Quốc tế.

Ngoài ra cần tận dụng các tiền đề được tạo ra từ đề tài này cần xây dựng nhanh các phương pháp phân tích các nguyên tố có hàm lượng thấp, vết để phục vụ cho nhu cầu của ngành địa chất, môi trường...

VI. KẾT LUẬN

Quá trình phá mẫu ảnh hưởng lớn kết quả phân tích hàm lượng U trong mẫu, đối với quặng cát kết U thì sử dụng hỗn hợp acid để phá mẫu là phương pháp thích hợp cho quá trình xác định U bằng ICP-MS. Hỗn hợp acid được sử dụng trong phá mẫu là $H_2SO_4/HF/HNO_3$, trong đó có acid HF để bốc bay silicat và silic, tỷ lệ tối ưu của hỗn hợp acid $H_2SO_4/HF/HNO_3$ tối ưu là 1/1/4, tính theo thể tích các acid đã pha loãng bằng nước cất theo tỷ lệ 1/1, nhiệt độ phân hủy là $250^\circ C$ và thời gian phân hủy là 2 giờ, hiệu suất phá mẫu U trong cát kết đạt 100%.

Kết quả phân tích U theo quy trình này có chất lượng như các PTN tiên tiến thông

qua Chương trình phân tích thành thạo Quốc tế.

Lời cảm ơn: Bài báo này được hoàn thành với sự trợ giúp về kinh phí của Đề tài: “Nghiên cứu cơ sở khoa học và thực tiễn để xây dựng các quy trình phân tích các nhóm nguyên tố urani, thori và đất hiếm trong đất, đá, nước trên hệ thiết bị ICP-MS Agilent 7700x”.

VĂN LIỆU

1. Capannesi G., Rosada A., Manigrasso M. and Avino P., 2012. Rare earth elements, thorium and uranium in ores of the North- latium (Italy)”. *J. Radional Nucl Chem*, p.163-168.

2. Jackson P.E., Carnevale J., Fuping H. and Haddad, 1994. Determination of thorium and uranium in mineral sand by ion chromatography. *Journal of chromatography A*, p181-191.

9. Geological survey bulletin 1006. Collected papers on methods analysis for uranium and thorium.

4. Himri M.E., Himri A.E., Pastor A. and Guardia M.D., 2012. Evaluation of method for uranium determination in waters by ICP- MS. *Journal of applied technology in environmental sanitation*, vol. 2, p115-120.

5. Luu Van Dung, 2000. Proposal of Uranium Technological Sampling in Pa Lua Area in Quang Nam Provina. *Corporation of Radioactive and Rare Geology. Ha Noi.*

6. Navratil J.D., 2001. Advances in treatment methods for uranium contaminated soil and water. *Archive of oncology* 9/4:257-260.

7. Saisho H., Tanaka M. and Nakamura K., 1988. Determination of traces of uranium and Thorium in

microelectronics constituent materials.
Vol. 93/3: May-June.

8. Sahoo S.K., Hosoda M., Kamagata S., Sorimachi A., Shikawa T., Tokonami Sh. and Uchida Sh., 2010. *Thorium, Uranium and rare earth elements concentration in weathered Japanese soil samples. Nuclear science and technology, vol. 1, p.416-419.*

9. Sarangi A.K., 2000. Uranium and its measurement in ore by radiometric method. *Journal Mines, metals and fuels, Annual review, p. 5-8.*

10. Technical reports series No. 341. Analytical techniques in uranium exploration and ore processing.

11. Trần Danh Tuấn, 2001. Nghiên cứu quá trình chuyển urani từ mẫu quặng cát kết vùng Nông Sơn vào dung dịch. *Hội nghị Khoa học lần thứ 13, Học viện Kỹ thuật Quân sự, Hà Nội, tr. 151-158.*

12. Tran Nghi, Nguyen Quang Hung, Nguyen Trong Chi, 1997. Petrographic, Diagenetic Characteristics and Compositions of Ores in Tabhing in Quang Nam Provina. *Ha Noi.*

SUMMARY

Method study on uranium determining in sandstone by ICP-MS

*Đỗ Quốc Hùng, Hoàng Văn Dũng,
Nguyễn Mạnh Hùng, Dương Đức Lâm, Lê Thị Mai Hương*

To evaluate the content of uranium in Nông Sơn sandstone, the ICP-MS method is commonly used to determine the U content in ore. However, Nong Son sandstone ore consists of silicon minerals, so to determine the exact content of U in it, the optimum breaking method is the use of HF, H₂SO₄ and HNO₃, in that HF to evaporate silicon and the other two acids as oxidizing agents. The optimum ratio of H₂SO₄/HF/HNO₃ is (1/1/4, by volume) at 2 hr and temperature is 250°C. The results of the analysis of U in the sample were compared with the results of the world-class "Soils & Hazardous Waste PT Scheme" round 95 conducted by the ERA (USA) origination and reached -0.682 value in the range of -2 to +2.

Keywords: ICP-MS, U, Nông Sơn sandstone, decomposition U ore.